

DERWENT-ACC-NO: 1998-280435

DERWENT-WEEK: 199826

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Modification of surface of polyimides, polyimide  
adhesives - comprises treating surface of  
polyimide(s) with mixed liquid of hydrofluoric acid and nitric  
acid

PATENT-ASSIGNEE: PI ZAIRYO KENKYUSHO YG[PIZAN]

PRIORITY-DATA: 1996JP-0275540 (September 25, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 10095847 A	April 14, 1998	N/A
C08G 073/10		004

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 10095847A	N/A	1996JP-0275540
September 25, 1996		

INT-CL (IPC): C08G073/10, C08J007/14 , C09J179/08

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10095847A

BASIC-ABSTRACT:

Modifying the surface of polyimides (PI) comprises treating the surface of (a)

PI with (b) mixed liquid of hydrofluoric acid (HFA) and nitric acid (NA). Also

claimed is PI adhesives for adhesion of the surface-modified PI to metals or

bases, which contain bicyclo[2,2,2] octo-7-ene-2,3,5,6 -tetracarboxylic acid

dianhydride (I) and 3,4'-diamino-diphenyl ether (DDPE).

ADVANTAGE - The modification improves adhesion of PI to metals and bases. This

method exerts effect on modification of the surface of PI formed from biphenyl

tetracarboxylic acid dianhydride. The surface-modified PI improves the reliability of electronic devices e.g. printed wiring boards, semiconductor

elements, bases for mounting of LSI.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

91 [0024]

1.4 kg/cm<sup>2</sup>

07/18/2003, EAST Version: 1.04.0000

metal

PI adhesive

PI

TITLE-TERMS: MODIFIED SURFACE POLYIMIDE ADHESIVE COMPRISE TREAT SURFACE  
POLYIMIDE MIX LIQUID HYDROFLUORIC ACID NITRIC ACID

DERWENT-CLASS: A26 A85 G03 L03

CPI-CODES: A05-J01B; A11-C01C; A12-E07C; G03-B02E; L03-A;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1712U

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; R12068 G1423 G1398 G4024 D01 D24 D22 D34 D42 D50 D65 D77 D93  
F39 E30 E34 ; G1376\*R G1310 G4024 D01 D60 F38 F35 E30 D24 D22 D32  
D78 D50 D93 E34 ; P1081\*R F72 D01 ; M9999 M2391 ; L9999 L2391 ;  
L9999 L2802 ; M9999 M2802 ; H0022 H0011

Polymer Index [1.2]

018 ; ND01 ; ND07 ; Q9999 Q7454 Q7330 ; Q9999 Q7476 Q7330 ; N9999  
N7192 N7023 ; Q9999 Q7818\*R ; N9999 N5721\*R ; K9687 K9676 ; K9676\*R  
; K9416

Polymer Index [1.3]

018 ; N9999 N6882 N6655 ; K9370 ; N9999 N6780\*R N6655 ; N9999 N7078  
N7034 N7023 ; N9999 N7090 N7034 N7023 ; N9999 N7147 N7034 N7023  
; B9999 B5447 B5414 B5403 B5276 ; K9574 K9483

Polymer Index [1.4]

018 ; R01724 D00 D60 H\* N\* 5A O\* 6A ; H0226

Polymer Index [1.5]

018 ; D00 D60 H\* F\* 7A ; H0226

Polymer Index [2.1]

018 ; G1434 G1423 G1398 G4024 D01 D65 F39 E00 D24 D22 D05 D16 D13  
D35 D53 D51 D59 E34 E30 D94 ; G1683\*R G1672 G1649 D01 D19 D18 D32  
D76 F09 F07 F34 ; G1376\*R G1310 G4024 D01 D60 F38 F35 E30 D24 D22  
D32 D78 D50 D93 E34 ; G1434 G1423 G1398 G4024 D01 D65 F39 E00 ;  
G1672\*R G1649 D01 F09 F07 D18\*R ; P1081\*R F72 D01 ; H0237\*R ; L9999  
L2528 L2506 ; L9999 L2595\*R L2506 ; H0044\*R H0011 ; H0033 H0011  
; L9999 L2664 L2506 ; S9999 S1627 S1605

Polymer Index [2.2]

018 ; ND01 ; ND07 ; Q9999 Q7454 Q7330 ; Q9999 Q7476 Q7330 ; N9999  
N7192 N7023 ; Q9999 Q7818\*R ; N9999 N5721\*R ; K9687 K9676 ; K9676\*R  
; K9416

Polymer Index [2.3]

018 ; Q9999 Q6644\*R ; B9999 B5630 B3510 B3372 ; N9999 N5889\*R ;  
N9999 N7078 N7034 N7023 ; N9999 N7147 N7034 N7023 ; K9574 K9483  
; N9999 N7090 N7034 N7023 ; N9999 N7103\*R N7034 N7023 ; B9999 B5425  
B5414 B5403 B5276 ; K9552 K9483 ; B9999 B5243\*R B4740

Polymer Index [2.4]

018 ; R05268 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D41 D50 D75 D85 F71 ; A999  
A475

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1998-086927

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **10-095847**(43)Date of publication of application : **14.04.1998**

(51)Int.Cl.

**C08G 73/10****C08J 7/14****C09J179/08**(21)Application number : **08-275540**(71)Applicant : **P I ZAIRYO KENKYUSHO:KK**(22)Date of filing : **25.09.1996**(72)Inventor : **ITAYA HIROSHI  
FURUSAKI SHINICHI  
MATSUMOTO SHUNICHI****(54) MODIFYING METHOD FOR POLYIMIDE SURFACE AND POLYIMIDE ADHESIVE**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To modify the surface characteristics of a polyimide, esp. Upilex, in a simple way and realize an effective adhesion between a polyimide and a wiring metal or a substrate board by treating the surface of a polyimide with a mixture of hydrofluoric acid and nitric acid.

SOLUTION: The surface of a polyimide is modified by treating it with a mixture of hydrofluoric acid and nitric acid. Though not specifically limited, the mixing ratio by wt. of hydrofluoric acid to nitric acid is about (1:10)(1:3). A suitable concn. of hydrofluoric acid is 10-100g/l, and that of nitric acid is 5-300g/l. The temp. of the mixture is pref. room temp, to 50°C T. and the contact time is pref. 5-20min. A polyimide formed from bicyclo[2,2,2]oct-7-ene-2,3,5,6- tetracarboxylic dianhydride and 3,4'-diaminodiphenyl ether is used as the polyimide adhesive for bonding the surface-modified polyimide to a metal or a substrate board.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The surface-treatment method of the polyimide characterized by processing a polyimide front face with the mixed liquor of a hydrofluoric acid and a nitric acid.

[Claim 2] The surface-treatment method according to claim 1 which is the polyimide to which a polyimide uses biphenyl tetracarboxylic acid as a component.

[Claim 3] The polyimide adhesives on which a surface-treatment polyimide, a metal, or a substrate is pasted up are a bicyclo [2, 2, 2] OKUTO-7-en. - 2, 3, 5, and 6-\*\*\*\*\* anhydride and 3, polyimide adhesives that make a 4'-diamino-diphenyl ether a constituent.

[Claim 4] the solvent with which polyimide adhesives made the bicyclo [2, 2, 2] OKUTO-7-en -2, 3 and 5, 6-\*\*\*\*\* anhydride, and the oligomer of a 3 and 4'-diamino diphenyl ether, and added and copolymerized the acid II anhydride and (or) aromatic diamine of further others -- the adhesives according to claim 3 which are meltable block copolymers

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the surface-treatment method of a polyimide useful to electronic material, especially a flexible printed circuit board and a polyimide, a metal, or polyimide adhesives effective in adhesion with a substrate.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to maintain the reliability of the flexible substrate as an electron device, it is required that there is no fall of the adhesive strength of a polyimide and a substrate. Conventionally, as a method of improving the adhesive property of a polyimide, and a substrate and a wiring metal, plasma treatment, distributor-shaft-coupling processing, etc. are known as shown in JP,5-279497,A. However, in \*\* et al. and plasma treatment, cost is high, and there is a problem that productivity is bad, and it is distributor-shaft-coupling processing. When considering as \*\*\*\*, a distributor-shaft-coupling layer remains in a contact hole (adhesion during vertical wiring hole), and the bonding bat (connection of lead-wire and wiring hole) section, the problem that contact resistance becomes large remains, and a portion with unnecessary distributor-shaft-coupling processing and a metaphor are in the state of saying that it is hard to put the surface-treatment method by distributor-shaft-coupling processing in practical use.

[0003] The chemical preparation method is widely used as a surface-treatment method of a polyimide. An effect is not enough although there is also the method of reworking with a metal salt with an ionization tendency smaller than alkali metal after carrying out an alkali treatment, as shown in JP,63-99282,A etc., and an effect is in adhesion of a specific polyimide. The polyimide known as a Kapton is a polyimide which consists of pyromellitic acid and a 4 and 4'-diamino diphenyl ether. Since the pyromellitic acid of this polyimide decomposes easily with alkali, this polyimide can perform the surface treatment by the alkali treatment, and can carry out adhesion effective in adhesion with metals, such as copper.

[0004] The polyimide known as you PIREKKUSU consists of biphenyl tetracarboxylic acid and 1 and 4-diaminobenzene, by the lye, is stable and is not decomposed. Therefore, the surface treatment by the alkali treatment cannot be carried out. There is no effective surface-treatment method of you PIREKKUSU, and effective reforming is expected today.

[0005] Epoxy system adhesives and acrylic adhesives are mainly used, the adhesives of a polyimide and a substrate also have a difficulty in thermal resistance, chemical resistance, etc., and development of polyimide system adhesives is demanded.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Based on the fact which is left with this invention unsolved [ this conventional technology ], it is proposed newly. The purpose is to offer polyimide adhesives effective in adhesion with a polyimide, and a wiring metal and a substrate while reforming the surface characteristic of a polyimide, especially you PIREKKUSU by the easy method.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The purpose of this this invention is attained by the surface-treatment method of the polyimide which processes a polyimide front face with the mixed liquor of a hydrofluoric acid and a nitric acid. ]

[0008]

[The desirable embodiment of invention] The polyimide of a large number in which the \*\*\*\*\* anhydride and the aromatic diamine are made by alternative combination, and the polyimide had various properties is known. In order to decompose easily the polyimide which uses pyromellitic acid as a component by the lye, the surface treatment by the alkali treatment is performed. In contrast, the polyimide which uses biphenyl tetracarboxylic acid as a component is stable to alkali, and in order not to decompose, the surface treatment by the alkali treatment is difficult for it. Therefore, the polyimide called you PIREKKUSU is used as a flexible printed circuit board, or does not have the effective reforming method for using it for the base of various electronic material as TAB (film carrier for flexible printed circuit boards), and the adhesives of an epoxy system are mainly used.

[0009] The surface treatment of the polyimide of this invention is explained. The mixed liquor of a hydrofluoric acid and a nitric acid is widely used for metal finishing. This mixed liquor is effective in the surface treatment of a polyimide. although the mixing ratio (weight) of a hydrofluoric acid and a nitric acid is not specified specially -- the former:latter -- 1:10-1:3 -- the rate of 1:6-1:4 is preferably effective The concentration of a hydrofluoric acid has the inside 5-300g suitable for the concentration of a nitric acid of 11. among [ 10-100g ] 11. The processing time becomes long when concentration is thin. This mixed liquor is made into room

temperature -50 degree C, and a polyimide is made to contact for [ 5 minutes - ] 20 minutes preferably for 1 minute to 30 minutes, and subsequently it rinses and dries. Not only dip coating but brush coating, print processes, and a spray method are possible for the contact method.

[0010] Although epoxy system adhesives and acrylic-acid system adhesives are used for adhesion of a polyimide, a difficulty is in thermal resistance or chemical resistance. Therefore, thermal resistance and the polyimide adhesives which were excellent chemical-resistant are effective. Although "Sir MDDO" was marketed as polyimide adhesives which have an acetylenic group in an end, it is not sold now. Now, it is the diamino silane content polyimide which is called polyimide adhesives, and it is not reactant adhesives but adhesives of a kind rather called an adherence agent, and the appearance of effective adhesives is expected.

[0011] The polyimide adhesives of this invention are a bicyclo [2, 2, 2] OKUTO-7-en. - It becomes 2, 3, 5, and 6-\*\*\*\*\* anhydride (it is called Following BCD) from the polyimide containing a 3 and 4'-diamino diphenyl ether. the solvent which made oligomer, and the acid II anhydride and (or) the aromatic diamine were subsequently made to act, and was especially obtained from BCD and the 3 and 4'-diamino diphenyl ether -- especially a meltable BURROKU polyimide is effective The manufacture method is indicated by U.S. JP,5,502,143,B.

[0012] Polyimide adhesives are the liquid which dissolved in the polar solvent, especially N-methyl pyrrolidone 10 to 30% at concentration. It applies on the polyimide which carried out the surface treatment of this liquid, and 250 degrees C or less heat and dry at 150-200 degrees C preferably. A polyimide paint film has desirable 10-20 micrometers. Upwards polyimide adhesives were applied, copper foil, a stainless steel board, an aluminum board, a nickel board, etc. are set, and it heats and compresses. 200-300 degrees C of heating temperature are 250 degrees C preferably. Adhesion time is 30 minutes preferably for 10 to 60 minutes. It ripens at 200-250 degrees C after adhesion for 30 minutes to 1 hour. A polyimide adhesive film can also be used instead of a polyimide adhesion solution.

[0013] In addition, being suitably applied also to planes of composition joined to the polyimide by which the surface treatment was carried out, such as other polyimides and a heat resistant resin, does not rub the art of this invention until it says.

[0014]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these.

[0015]

[Example 1] Surface-treatment liquid makes 1l. water mixture from 115g (HNO<sub>3</sub>) of nitric acids, and a hydrofluoric-acid (HF)22g rate using 60% of the weight of a nitric acid, and 55% of the weight of a hydrofluoric acid. A polyimide film (you PIREKKUSU-S, 200mmx200mmx50micrometer) is flooded with 37-degree C surface-treatment liquid for 10 minutes at this. Subsequently, it rinsed with tap water and dried for 20 minutes at 90 degrees C among the warm air drying furnace.

[0016] the polyimide adhesives which dissolved in Mitsui Mining & Smelting copper foil (copper foil with a thickness of 35 micrometers which carried out surface treatment 3 EC-HTE) at N-methyl pyrrolidone of 20 Baume concentration -- a doctor knife -- a coat -- carrying out -- reduced pressure of 80 degrees C -- the dryness during 30 minutes -- subsequently 100 degrees C dries for 30 minutes at an infrared furnace The thickness of polyimide adhesives is 13\*\*3 micrometers.

[0017] It pressurized and heated to 50 kg/cm<sup>2</sup> for 250 degrees C and 30 minutes in the 200mmx200mm hotpress of a size in piles so that it might be set to copper foil-polyimide adhesives-you PIREKKUSU-S.

[0018] 180-degree Peel intensity was measured for the 10mmx70mm adhesion sample the speed for 50mm/using the \*\*\*\* compression tester simian-virus-55 type (made in the Konda factory). 1. The tensile strength of 5 kg/cm<sup>2</sup> is shown. It tore off, and by next observation, polyimide adhesives remained in the polyimide film and polyimide adhesives were not accepted in copper foil.

[0019] In addition, the above-mentioned polyimide adhesives are explained. The reflux condenser which attached the cooling pipe with a ball is attached on the trap which the anchor stirrer made from stainless steel, the nitrogen introduction pipe, and the stop cock attached to the 3 mouth separable flask of 1l. capacity, and it reacts in a nitrogen air current. BCD19.86g (80 millimole), 3,4'-diamino-diphenyl-ether 24.02g (120 millimole), valerolactone 3.0g (30 millimole), pyridine 3.6g (40 millimole), and N-methyl pyrrolidone 200g and toluene 50g are added. Leading, in the silicon bath, the temperature up of the nitrogen was carried out and it carried out churning (180r.p.m) 180 degrees C for 1 hour. Reaction temperature is the temperature of a silicon bath. 15ml of azeotrope of toluene and water is removed. air cooling -- carrying out -- the inside of reaction mixture -- 3, 4, 3', and 4' - benzophenone \*\*\*\*\* anhydridesg [ 38.67 ] (120 millimole) and 1 and 3-screw-(3-amino phenoxy) benzene 23.38g (80 millimole), N-methyl pyrrolidone 196g, and toluene 40g are added, and it agitates at the room temperature in nitrogen for 1 hour (180r.p.m) Subsequently, it is made 180 degrees C, and heats and agitates. The toluene-water azeotrope which flows back 1 hour after is removed through a stop cock, and reflux is henceforth removed out of a system. N-methyl pyrrolidone 99g is added, and it heats and agitates for 2 more hours and 40 minutes. Reaction mixture is viscous liquid.

[0020] Molecular weight was measured by GPC by making a dimethylformamide into a developing solution. It is as follows polystyrene conversion ].

Mn(number average molecular weight) =29500Mw(weight average molecular weight) =88000 Mw/Mn=3.2. [0021]

[The example 1 of comparison] Cleanser (87% of abrasive materials, 5% of surfactants, 8% of linear alkyl benzenes) is attached to a polyimide film (you PIREKKUSU-S, 200mmx200mmx50micrometer), and it rubs violently with cloth. Subsequently, a JONSON glass detergent is attached and it rubs strongly with cloth. Subsequently, a vegetable detergent washes, rinses and swabs in methanol. It adhered to the front face of the polyimide film which processed polyimide adhesives like the example 1, and dried. Besides, copper foil was stuck, and it was heated and stuck by pressure like the example 1. The Peel intensity of 180

PI  
in  
NMP

degrees C is 0.7 kg/cm<sup>2</sup>. It tears off, and in next observation, adhesives remain in a copper foil side and do not remain on the polyimide film.

[0022]

[The example 2 of comparison] UV irradiation was carried out to 200mmx200mmx50micrometer of you PIREKKUSU-S. It irradiated for 90 seconds at intervals of 20mm using the 200W grid type. It is the exposure of 10 mW/cm<sup>2</sup>. It processed like the example 1 and the bond strength with copper foil was measured. 180 Peel intensity is two or less 0.1 kg/cm. It tore off and polyimide adhesives remained on copper foil in next observation.

[0023]

[Example 2]

The same equipment as the manufacture example 1 of polyimide adhesives is used. BCD19.86g (80 millimole), 3,4'-diamino-diphenyl-ether 24.024g (120 millimole), valerolactone 2.4g (24 millimole), pyridine 3.5g (50 millimole), N-methyl pyrrolidone 200g, and toluene 40g are added. It heats and agitates in nitrogen for 180 degrees C and 1 hour. subsequently, air cooling -- carrying out -- 3, 4, 3', and 4' -- 51.56g (160 millimole) of - benzophenone \*\*\*\*\* anhydrides screw-[4-(3-amino phenoxy) phenyl] sulfonesg [ 34.06 ] (80 millimole) and 2 and 2-screw [4-(4-amino phenoxy) phenyl] propane 16.42g (40 millimole), N-methyl pyrrolidone 213g, and toluene 60g -- in addition, 180 degrees C reacted for 5 hours and 30 minutes Reaction mixture is viscosity.

[0024] The molecular weight of polystyrene conversion of a reactant by GPC was measured.

Mn=23900Mw=42300 Mw/Mn=1.77. [0025] The you PIREKKUSU-S film was processed in the solution of a hydrofluoric acid and a nitric acid by the example 1, polyimide adhesives were applied to the reformed polyimide, copper foil was carried on it, and it stuck by pressure and heated like the example 1. The Peel intensity of 180 degrees is 1.4 kg/cm<sup>2</sup>. By tearing off, according to next observation, adhesives remain in a polyimide film side and polyimide adhesives do not remain in a copper foil side.

[0026]

[Effect of the Invention] When this invention performs the surface treatment of a polyimide by the mixed liquor of a hydrofluoric acid and a nitric acid, adhesion with a polyimide, and a metal and a substrate becomes strong. Especially, conventionally, adhesion is effective in the surface treatment of the polyimide which uses as a component the biphenyl \*\*\*\*\* anhydride said to be difficult, and adhesion also becomes strong and contributes to improvement in the reliability of electron devices, such as a printed wired board, a semiconductor device, and a mounting substrate for LSI loading, greatly.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-95847

(43)公開日 平成10年(1998) 4月14日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	F I	
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	
C 0 8 J 7/14	CFG	C 0 8 J 7/14	CFG
C 0 9 J 179/08		C 0 9 J 179/08	Z

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平8-275540	(71)出願人	593019537 有限会社ビーアイ材料研究所 神奈川県川崎市川崎区田町3丁目13番地10
(22)出願日	平成8年(1996) 9月25日	(72)発明者	板谷 博 千葉県市川市湊新田2丁目1番地2-202
		(72)発明者	古崎 真一 神奈川県川崎市川崎区旭町1丁目12番7号 の307
		(72)発明者	松本 俊一 神奈川県鎌倉市津西2丁目5の51
		(74)代理人	弁理士 尾関 弘

(54)【発明の名称】 ポリイミドの表面改質法及びポリイミド接着剤

(57)【要約】

【課題】ポリイミド表面の有効な改質法及びポリイミド接着剤を開発すること。更に詳しくは、ポリイミドと配線金属、基板との接着を簡便且つ確実に向上させ、特にビフェニルテトラカルボン酸を成分とするポリイミドを用いるプリント配線板、半導体素子、L S I 搭載用実装基板等の電子デバイスの信頼性の向上に大きく寄与すること。

【解決手段】この発明はポリイミド表面をフッ化水素酸と硝酸の混合液で処理することにより、ポリイミド表面を改質する方法である。改質ポリイミドと金属との接着に有効なポリイミド接着を提供する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリイミド表面をフッ化水素酸と硝酸の混合液で処理することを特徴とするポリイミドの表面改質法。

【請求項2】ポリイミドがビフェニルテトラカルボン酸を成分とするポリイミドである請求項1に記載の表面改質法。

【請求項3】表面改質ポリイミドと金属又は基板とを接着するポリイミド接着剤が、ビシクロ〔2, 2, 2〕オクトー7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸ジ無水物及び3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを構成成分とするポリイミド接着剤。

【請求項4】ポリイミド接着剤が、ビシクロ〔2, 2, 2〕オクトー7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸ジ無水物と3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルのオリゴマーを作り、更に他の酸ジ無水物及び（又は）芳香族ジアミンを加えて共重合した溶剤可溶のブロック共重合体である請求項3に記載の接着剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は電子材料特にフレキシブルプリント基板に有用なポリイミドの表面改質法及びポリイミドと金属又は基板との接着に有効なポリイミド接着剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】電子デバイスとしてのフレキシブル基板の信頼性を維持するために、ポリイミドと基板との接着力の低下がないことが要求されている。従来、ポリイミドと基板や配線金属との接着性を改善する方法としては、特開平5-279497号に示されているように、プラズマ処理やカップリング処理などが知られている。しかし乍ら、プラズマ処理ではコストが高く、生産性が悪いといった問題があり、またカップリング処理を施そうとする場合、カップリング処理が不要な部分、例えばコンタクトホール（上下配線間の接着孔）や、ボンディングパッド（リード線と配線の接続孔）部にカップリング層が残存し、接触抵抗が大きくなるといった問題が残り、カップリング処理による表面改質法が実用化しにくいという状態にある。

【0003】ポリイミドの表面改質法として化学的処理法が広く利用されている。特開昭63-99282号等にも示されているように、アルカリ処理した後、アルカリ金属よりもイオン化傾向の小さい金属塩で再処理する方法もあるが、特定のポリイミドの接着に効果があるものの、効果は十分ではない。カプトンとして知られているポリイミドはピロメリット酸と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルで構成されるポリイミドである。このポリイミドのピロメリット酸がアルカリで容易に分解するため、このポリイミドはアルカリ処理による表面改質を行い、銅などの金属との接着に有効な接着をすること

ができる。

【0004】ユービレックスとして知られるポリイミドは、ビフェニルテトラカルボン酸と1, 4-ジアミノベンゼンよりなり、アルカリ液では安定で分解しない。従って、アルカリ処理による表面改質をすることができない。今日、ユービレックスの有効な表面改質法がなく有効な改質法が期待されている。

【0005】ポリイミドと基板との接着剤も主としてエポキシ系接着剤やアクリル系接着剤が使用されていて、耐熱性、耐薬品性などに難点があって、ポリイミド系接着剤の開発が要求されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明がかかる従来技術が未解決のままになっている事実に基づいて、新しく提案されたものである。その目的はポリイミド特にユービレックスの表面特性を簡単な方法で改質すると共に、ポリイミドと配線金属、基板との接着に有効なポリイミド接着剤を提供することにある。

## 【0007】

20 【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的はポリイミド表面をフッ化水素酸と硝酸の混合液で処理するポリイミドの表面改質方法によって達成される。

## 【0008】

【発明の好ましい実施態様】ポリイミドはテトラカルボン酸ジ無水物と芳香族ジアミンとが選択的組み合わせによって作られていて、種々の特性をもった多数のポリイミドが知られている。ピロメリット酸を成分とするポリイミドはアルカリ液で容易に分解するため、アルカリ処理による表面改質が行われている。これに反して、ビフェニルテトラカルボン酸を成分とするポリイミドはアルカリに対して安定で、分解しないため、アルカリ処理による表面改質が困難である。そのためユービレックスといわれるポリイミドはフレキシブルプリント基板として使用したり、TAB（フレキシブルプリント基板用のフィルムキャリアー）として各種電子材料の基体を使用するための有効な改質方法がなく、主にエポキシ系の接着剤が使用されている。

30 【0009】本発明のポリイミドの表面処理について説明する。フッ化水素酸と硝酸の混合液は金属の表面処理に広く利用されている。この混合液はポリイミドの表面処理に有効である。フッ化水素酸と硝酸の混合比（重量）は特別に指定されないが、前者：後者が1：10～1：3好ましくは1：6～1：4の割合が有効である。フッ化水素酸の濃度は1 l中10～100 g、硝酸の濃度は1 l中5～300 gが適当である。濃度が薄い場合、処理時間が長くなる。この混合液を室温～50℃にして、ポリイミドを1分～30分好ましくは5分～20分間接触せしめ、次いで水洗し乾燥する。接触方法は浸漬法に限らず、刷毛ぬり、印刷法、スプレー法も可能である。

【0010】ポリイミドの接着にエポキシ系接着剤やアクリル酸系接着剤が使用されているが、耐熱性や耐薬品性に難点がある。従って、耐熱性、耐薬品性に優れたポリイミド接着剤が有効である。末端にアセチレン基をもつポリイミド接着剤として“サーミッド”が市販されていたが、現在販売されていない。現在、ポリイミド接着剤といわれるものは、ジアミノシラン含有ポリイミドであって、反応性接着剤でなく、むしろ密着剤という種類の接着剤であって、有効な接着剤の出現が期待されている。

【0011】本発明のポリイミド接着剤はビスクロ[2, 2, 2]オクトー7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸ジ無水物（以下BCDという）と3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを含有するポリイミドよりなる。特にBCDと3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルよりオリゴマーを作り、次いで酸ジ無水物及び（又は）芳香族ジアミンとを作用させて得た溶剤可溶のブロックポリイミドが特に有効である。製造方法はアメリカ特許5, 502, 143号に記載されている。

【0012】ポリイミド接着剤は極性溶媒、特にN-メチルピロリドンに10~30%濃度に溶解した液である。この液を表面改質したポリイミド上に塗布し、250℃以下、好ましくは150~200℃に加熱して乾燥する。ポリイミド塗膜は10~20μmが好ましい。ポリイミド接着剤を塗布した上に、銅箔、ステンレス板、アルミ板、ニッケル板などをおき、加熱、圧縮する。加熱温度は200~300℃、好ましくは250℃である。接着時間は10~60分好ましくは30分である。接着後200~250℃で30分~1時間熟成する。ポリイミド接着溶液の代わりにポリイミド接着フィルムを使用することもできる。

【0013】尚、本発明の処理方法は表面改質されたポリイミドと接合される他のポリイミドや耐熱性樹脂等の接合面にも適宜適用されることは言うまでもない。

【0014】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0015】

【実施例1】表面改質液は、60重量%の硝酸と55重量%のフッ化水素酸を用いて、硝酸(HNO<sub>3</sub>)115g、フッ化水素酸(HF)22gの割合で1lの水混合物を作る。これにポリイミドフィルム(ユービレックス-S, 200mm×200mm×50μm)を37℃の表面改質液に10分間浸漬する。次いで水道水で水洗し、温風乾燥炉中90℃で20分間乾燥した。

【0016】三井金属製の銅箔(3EC-HTE, 表面処理した35μmの厚みの銅箔)に20ボ-メ濃度のN-メチルピロリドンに溶解したポリイミド接着剤をドクターナイフでコートし、減圧80℃で30分間乾燥、次いで赤外線炉で100℃、30分間乾燥する。ポリイミ

ド接着剤の厚みは13±3μmである。

【0017】銅箔-ポリイミド接着剤-ユービレックス-Sとなるように重ねて、200mm×200mm広さのホットプレス中で250℃、30分間、50kg/cm<sup>2</sup>に加圧、加熱した。

【0018】引張圧縮試験機SV-55型(今田製作所製)を用いて、10mm×70mmの接着サンプルを50mm/分の速度で180°ピール強度を測定した。

1. 5kg/cm<sup>2</sup>の引張強さを示す。引きはがし後の観察で、ポリイミド接着剤はポリイミドフィルムに残り、銅箔にはポリイミド接着剤が認められなかった。

【0019】尚、上記ポリイミド接着剤について説明する。1l容量の三口セパラブルフラスコにステンレス製イカリ攪拌器、窒素導入管及びストップコックのついたトラップの上に玉付冷却管をつけた還流冷却器を取り付け、窒素気流中で反応する。BCD19.86g(80ミリモル)、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル24.02g(120ミリモル)、バレロラクトン3.0g(30ミリモル)、ピリジン3.6g(40ミリモル)、N-メチルピロリドン200gとトルエン50gを加える。窒素を通じながらシリコン浴中で昇温し、180℃、1時間攪拌(180r. p. m)した。反応温度はシリコン浴の温度である。トルエンと水の共沸物15mlを除く。空冷して反応液中に、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物38.67g(120ミリモル)、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン23.38g(80ミリモル)、N-メチルピロリドン196g、トルエン40gを加え、窒素中室温で1時間、攪拌(180r. p. m)する。次いで180℃にして加熱、攪拌する。1時間後に還流するトルエン-水共沸物はストップコックを通じて除き、以後還流液は系外に除く。N-メチルピロリドン99gを追加して、更に2時間40分、加熱、攪拌する。反応液は粘稠液である。

【0020】ジメチルホルムアミドを展開液としてGPCにより分子量を測定した。ポリスチレン換算で以下の通りである。

Mn(数平均分子量)=29500

Mw(重量平均分子量)=88000

40 Mw/Mn=3.2

【0021】

【比較例1】ポリイミドフィルム(ユービレックス-S, 200mm×200mm×50μm)にクレンザー(研磨剤87%、界面活性剤5%、直鎖アルキルベンゼン8%)をつけて布で激しくこする。次いで、ジョンソンガラス洗剤をつけて布で強くこする。次いで植物性洗剤で洗い、水洗し、メタノール洗浄する。実施例1と同様にポリイミド接着剤を処理したポリイミドフィルムの表面に付着、乾燥した。この上に銅箔を貼り実施例1と同様に加熱、圧着した。180℃のピール強度は

5

0.7 kg/cm<sup>2</sup>である。引き剥がし後の観察では、接着剤は銅箔側に残りポリイミドフィルム上には残っていない。

#### 【0022】

【比較例2】ユービレックス-Sの200mm×200mm×50μmにUV照射した。200Wグリッドタイプを用い、20mmの間隔で90秒照射した。10mW/cm<sup>2</sup>の照射量である。実施例1と同様に処理し、銅箔との接着強度を測定した。180ピール強度は0.1 kg/cm<sup>2</sup>以下である。引き剥がし後の観察では銅箔上にポリイミド接着剤が残った。

#### 【0023】

#### 【実施例2】

ポリイミド接着剤の製造

実施例1と同じ装置を用いる。BCD19.86g(80ミリモル)、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル24.024g(120ミリモル)、バレロラクトン2.4g(24ミリモル)、ピリジン3.5g(50ミリモル)、N-メチルピロリドン200g、トルエン40gを加える。180℃、1時間、窒素中で加熱、攪拌する。次いで空冷して、3,4,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物51.56g(160ミリモル)、ビス-[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン34.06g(80ミリモル)、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ア

6

ロバン16.42g(40ミリモル)、N-メチルピロリドン213g、トルエン60gを加えて、180℃、5時間30分反応した。反応液は粘稠である。

【0024】反応物をGPCによってポリスチレン換算の分子量を測定した。

Mn=23900

Mw=42300

Mw/Mn=1.77

【0025】実施例1でユービレックス-Sフィルムをフッ化水素酸、硝酸の水溶液で処理し、改質したポリイミドにポリイミド接着剤を塗り、その上に銅箔をのせて、実施例1と同様に圧着、加熱した。180°のピール強度は1.4 kg/cm<sup>2</sup>。引き剥がし後の観察によれば、接着剤はポリイミドフィルム側に残り、銅箔側にポリイミド接着剤は残っていない。

#### 【0026】

【発明の効果】本発明はフッ化水素酸と硝酸の混合液によってポリイミドの表面改質を行うことによって、ポリイミドと金属、基板との接着が強くなる。特に従来接着が困難といわれるビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物を成分とするポリイミドの表面改質に有効であり、接着も強くなり、プリント配線板、半導体素子、LSI搭載用実装基板等の電子デバイスの信頼性の向上に大きく寄与するものである。